

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

10 JAN 2005

(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007395 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : C04B 30/02(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002139

(22) Date de dépôt international : 9 juillet 2003 (09.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/08873 12 juillet 2002 (12.07.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ESPIARD, Philippe [FR/FR]; 2, rue des Primevères, F-60270 Gouvieux (FR). MAHIEUXE, Bruno [FR/FR]; 16, rue des Templiers, F-60290 Neuilly sous Clermont (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: INSULATION PRODUCT, SUCH AS A THERMAL INSULATION PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre : PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCÉDE DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention relates to a thermal and/or sound insulation product which is made from mineral fibres and which is intended for use at temperatures above 150 °C, particularly between 200 and 500 °C, and up to 700 °C and higher in the case of rock fibres. The inventive product contains at least 1 wt.-%, at least 2 wt.-% or even more than 4 wt.-% of a binder which is obtained from sizing, the resin or resin mixture of which essentially comprises at least one epoxy-type resin with an EEW of between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700 or at least 170 and/or at most 300.

(57) Abrégé : L'invention concerne un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

WO 2004/007395 A2

**PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE
ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

L'invention a trait à l'utilisation d'un nouveau type de résine synthétique pour la
5 production de produits à base de fibres minérales susceptibles d'être utilisés à haute
température (à plus de 150°C, notamment de 200 à 500°C, voire jusqu'à 700°C et plus
pour certaines fibres minérales), notamment à base de fibres de verre ou de fibres de roche,
tels par exemple les mats de fibres minérales destinés à l'isolation thermique et/ou
phonique de bâtiments ou d'appareils.

10 La plupart des matériaux isolants à base de fibres minérales comportent un liant qui
assure la tenue mécanique du matériau c'est-à-dire un lien entre les fibres. Ce liant doit être
dispersé de façon homogène sur les fibres pour éviter que ne se forment des îlots de fibres
entourées d'une gangue de liant dans un ensemble de fibres non liées, plus cassantes et
donc plus poussiéreuses.

15 Il est connu d'utiliser des résines thermodurcissables phénoplastes (phénol-formol) ou
aminoplastes (mélamine formol ou urée-formol). Les résines les plus usitées sont des
résols, produits de la condensation - en présence de catalyseurs alcalins ou alcalino-terreux
- de phénols, possédant des emplacements ortho et para vacants, et d'aldéhydes
(principalement de formaldéhyde). Ces résines entrent dans une composition d'encollage
20 qui contient de plus de l'eau, agent de dilution, de l'urée qui sert à diminuer le taux de
formol libre et agit également comme liant, et divers additifs tels que de l'huile, de
l'ammoniaque, des colorants et éventuellement des charges.

Pour des applications où le produit à base de fibres minérales peut être soumis à des
températures élevées, notamment plus de 150°C, en particulier plus de 200°C, voire même
25 plus de 300°C et parfois même plus de 400°C, les liants classiques de type phénoplastes ne
donnent pas satisfaction car ceux ci se décomposent et génèrent des émissions gazeuses
susceptibles d'être indésirables, notamment du formaldéhyde, du méthylisocyanate (noté
par la suite MIC) et/ou de l'acide isocyanique (noté par la suite ICA) et/ou d'autres
composés volatils organiques (noté par la suite COV). En effet des émissions de MIC
30 et/ou d'ICA commencent à être décelées à partir de 150°C, et deviennent significatives au
delà de 200°C quand on chauffe des produits fabriqués avec des liants classiques de type
phénoplastes.

Afin de réduire les émissions de MIC avec des résines de type phénoplaste, il a été
proposé d'utiliser des encollages à base de résine formophénolique et sensiblement

exempts d'urée ou de dérivés d'urée, ainsi que la demanderesse l'a décrit dans la demande de brevet Européen EP 1 022 263. Cette solution permet de réduire très sensiblement les émissions de MIC susceptibles d'avoir lieu quand le produit est chauffé, mais ne donne pas complètement satisfaction car il en résulte un moins bon piégeage du formaldéhyde émis
5 au cours de la fabrication du produit qu'avec un encollage classique (par exemple du type de ceux décrits dans le brevet de la demanderesse EP 0 480 778).

Un autre moyen permettant de résoudre le problème des émissions est connu et consiste à utiliser des liants minéraux à la place de liants à base de résines organiques. Ces liants minéraux résolvent avantageusement le problème de l'émission de gaz indésirables
10 jusqu'à 500°C, voire jusqu'à 700°C mais présentent des inconvénients importants qui limitent leur utilisation. Des liants à base de phosphate d'aluminium conviennent pour cette utilisation, notamment ceux commercialisés par la société italienne POLETO sous l'appellation commerciale Legareff.

D'une part la fabrication de tels produits est parfois rendue difficile car on note une
15 tendance importante au collage sur la ligne, notamment sur les tapis convoyeurs.

D'autre part la qualité mécanique du produit isolant obtenu avec de tels liants est très inférieure à celle de produits obtenus avec des liants phénoplastes. On note en effet que le liant minéral est sensible à l'humidité et on observe fréquemment un gonflement du produit au cours de son stockage. En outre on observe un délaminage important dans le produit et
20 des risques d'arrachement de partie du produit en cours de manipulation

Notons que les applications d'isolant fibreux susceptibles de résister aux températures élevées mentionnées se trouvent par exemple dans les domaines des fours (notamment électroménager), du calorifugeage (notamment de tuyaux où l'on utilise
l'isolant sous forme de coquilles), de la protection au feu (portes coupe feu par exemple),
25 du transport, du nucléaire.

Il apparaît que de telles applications nécessitent pour la production de produits finis, des étapes de manipulation, façonnage, ajustement des produits isolants utilisés.

L'utilisation de produits isolant comprenant un liant minéral conduit à des mises en œuvre beaucoup plus difficiles qu'avec des produits isolants comprenant un liant à base de
30 résine organique, et souvent à des taux de rebuts élevés.

C'est un objet de l'invention que de sélectionner un type de résine organique synthétique pour la production de produits à base de fibre minérales, ledit produit étant susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même

jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, en diminuant considérablement l'émission de gaz indésirable par rapport aux solutions connues de l'art antérieur.

Notons que l'utilisation de produits isolants à base de fibres de verre, notamment de composition boro-silico-sodo-calcique, est limitée à des températures d'environ 500°C, alors qu'on peut utiliser des produits à base de fibre de roche, comprenant en général un faible taux d'alcalins, jusqu'à 750°C, voire à des températures encore plus élevées.

Les critères de sélection d'un liant sont extrêmement nombreux et relèvent de différents ordres, sans perdre de vue toutefois qu'un liant doit avant tout adhérer correctement au verre.

10 Tout d'abord, il est indispensable que le liant soit compatible rhéologiquement avec le procédé de fabrication des fibres. Sans entrer dans des détails ici hors de propos, indiquons que les fibres de verre sont usuellement produites au moyen d'un centrifugeur dont l'axe est orienté verticalement et dans lequel on introduit un jet continu de verre en fusion. Le verre est projeté vers la paroi périphérique du centrifugeur dont il s'échappe sous
15 forme de filaments par une multiplicité de petits orifices ; lesdits filaments étant étirés et entraînés vers le bas au moyen d'un courant gazeux à haute température et haute pression. Les fibres obtenues sont recueillies sur un convoyeur perméable aux gaz et forment ainsi un matelas plus ou moins épais, en fonction de la vitesse du convoyeur. Dans le cas de fibres de roche, on produit usuellement les fibres avec un centrifugeur à axe horizontal.

20 L'encollage doit se répartir sur la fibre ainsi produite, pour ensuite se retrouver de préférence aux points de jonction entre fibres et permettre d'obtenir un matelas fibreux élastique ; il est donc préférable de pulvériser la composition d'encollage lorsque les fibres sont encore unitaires, c'est-à-dire avant que ne se constitue le matelas. En conséquence, l'encollage est pulvérisé dans la hotte de réception des fibres, en dessous des brûleurs
25 générant le courant gazeux d'étirage. Le corollaire à cette option est l'interdiction d'utiliser des solvants organiques inflammables et/ou polluants, pour la formulation de l'encollage, le risque d'incendie et/ou de pollution dans la hotte de réception étant trop important. De plus, la résine servant de liant ne doit pas polymériser trop rapidement avant la mise en forme désirée.

30 D'autre part, si cette polymérisation ne doit pas être trop rapide, elle doit pouvoir toutefois ne pas être trop longue (risques de prégélification), car la polymérisation complète doit être achevée en un temps compatible avec des vitesses de production élevées après un séjour dans une étuve à haute température (de l'ordre de 250°C) .

Enfin, la résine et son procédé de mise en oeuvre doivent être d'un coût relativement modéré, compatible avec celui du fibrage du verre et ne pas conduire directement ou indirectement à la formation d'effluents indésirables ou polluants.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation d'un encollage dont la résine est constituée substantiellement par au moins une résine de type EPOXY. Les résines EPOXY sélectionnées par l'invention sont des résines dont la valeur de EEW (Epoxy Equivalent Weight, paramètre connu de l'homme du métier qui correspond au poids de résine, en gramme par mole de fonction époxy), est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300. En effet, les inventeurs ont su montrer que ces résines permettent avantageusement d'obtenir de très faibles taux de gaz indésirables émis et sont compatibles avec les procédés connus de pulvérisation d'encollage utilisés dans l'industrie des fibres minérales destinées à l'isolation. Les produits d'isolation thermique et/ou phonique selon l'invention comprennent au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en masse de liant polymérisé à partir de l'encollage.

On obtient ainsi avantageusement la facilité d'emploi d'une résine organique (soluble ou émulsifiable ou dispersable dans l'eau et donc facile à pulvériser). Les produits isolants fabriqués avec de telles résines sont facilement manipulables et façonnables. De manière surprenante, ces produits ne génèrent pas, ou très peu, de gaz indésirables lors d'utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche.

On entend par gaz indésirables notamment le formaldéhyde, le MIC, l'ICA, les autres composés volatils organiques (COV).

On caractérise pour les besoins de l'invention la quantité de gaz émis par un échantillon de produit d'isolation à base de fibres minérales comprenant un liant et porté à 350°C, notamment pendant au moins 15 minutes, de préférence 20 minutes, notamment une heure, voire davantage, ce qui est représentatif du fonctionnement de l'isolant pour les applications visées. En effet on peut considérer qu'après un séjour d'une heure à 350°C, la quasi totalité des gaz indésirables ont été émis. On mesure la quantité de gaz émis rapportée au poids de produit testé. On considère qu'il y a peu de gaz indésirable émis si leur quantité mesurée avec le test ci-dessus est inférieure à 50mg/kg, de préférence inférieure à 20mg/kg et même à 10mg/kg.

Avec les résines selon l'invention, on obtient des produits d'isolation thermique et/ou phoniques à base de fibres minérales, susceptibles d'être utilisés à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche et qui comprennent au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids
5 d'une résine organique polymérisée tout en libérant moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 15 mg/kg de formaldéhyde et moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 10 mg/kg de méthylisocyanate (MIC) lorsqu'ils sont portés à 350°C pendant au moins 15 minutes.

Un encollage selon l'invention est obtenu en diluant ou en émulsifiant dans l'eau une
10 résine ou un mélange de résines constitué(e) substantiellement par au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, avec un durcisseur aminé non volatil, et comportant des additifs calculés en parts pondérales pour 100 parts de résine sèche. On ajoute de préférence 0,1 à 2 parts de silane et/ou 0 à 15 parts d'une huile
15 minérale, en parts calculées pour 100 parts de résine sèche.

Le durcisseur aminé est notamment caractérisé par le poids équivalent amine/H défini par le rapport MW (molecular weight = poids moléculaire de l'amine sur nombre d'hydrogène actif). Les amines préférées ont un poids équivalent amine/H, noté « taux NH », compris entre 20 et 300.

20 Parmi les résines EPOXY de l'invention on cite les résines de type éther glycidique, décrites dans le brevet européen de la demanderesse EP 0 369 848.

Les résines EPOXY décrites dans la demande EP 0 369 848 sont particulièrement avantageuses. Dans cette demande ces résines sont décrites comme intéressantes car
notamment elles ne conduisent pas directement ou indirectement à la formation d'effluents
25 indésirables ou polluants au cours du fibrage et du traitements ultérieur dans l'étuve (environ 250°C). Cependant, rien ne laissait présager que de telles résines pouvaient permettre de fabriquer des produits susceptibles d'être utilisés à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, avec notamment de très faibles émissions de MCI et de ICA.

30 Parmi les résines époxy de type éther glycidique, se sont révélées particulièrement appropriées les résines suivantes, citées selon leurs appellations commerciales :

- résine en émulsion de la société RESOLUTION : epirez 3510w60 (EEW = 185 à 215), epirez 3515w60 (EEW = 225-275), epirez 3522w60 (EEW = 615-715)

- résine à émulsionner de la société RESOLUTION : epicote 828 (EEW = 184 à 190), epicote 255 (EEW = 193 à 205)

5 - résine à émulsionner de DOW CHEMICAL : DER330 (EEW = 176-185),
DER331 (EEW= 182-192),

D'autres résines époxy de type éther glycidyle sont particulièrement avantageuses car elles permettent de conférer au produit une résistance en température et au feu améliorée. Il s'agit des résines époxy de type éther glycidyle halogénées, notamment des
10 dérivés d'éther glycidyle dibromophényle, comme par exemple les composés suivants :

Dibromophényle glycidyle éther, 2-méthyl-4,6-dibromophényle glycidyle éther, 4-méthyl-2,6-dibromophényle glycidyle éther, 2-butyl-4,6-dibromophényle glycidyle éther, 4-isooctyl-2,6-dibromophényle glycidyle éther, 2-phényle-4,6-dibromophényle glycidyle éther, 4-cumyl-2,6-dibromophényle glycidyle éther.

15 Une autre famille de résines époxy donne également de bons résultats : il s'agit des résines époxy novolaciques, comme par exemple les résines Epirez 5003-w55 (EEW = 195 à 215)

Il est également possible et avantageux d'utiliser un mélange de résines époxy décrites ci-dessus.

20 Pour ce qui est de l'amine utilisée comme durcisseur, on peut utiliser des amines aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des imidazoles, des hydrazides polyfonctionnels ou du dicyandiamide.

A titre d'exemples selon l'invention, on cite :

25 - amines aliphatiques : diéthylène triamine, triéthylène tétramine, tétra éthylène pentamine (TEPA) -telle que l'épécure 3295 de RESOLUTION-, polyglycoldiamine, m-xylènediamine

- amines cycloaliphatiques : 1,3-bis (aminométhyle)cyclohexane, 4,4 diamino-cyclohexyle-méthane, méthanediamine, 2,6 diamino-cyclohexanols

30 - amines aromatiques : métaphénylène diamine, diamino diphenyle sulfone,
diéthyltoluène diamine

- imidazoles telles que l'imidazole, 1-méthylimidazole, 2-méthylimidazole, 2 undecylimidazole, 2-éthyl-4-méthylimidazole, 2-phénylimidazole.

L'invention porte également sur un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, comprenant au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'un liant obtenu à partir
5 d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

On note qu'après polymérisation du liant les fonctions époxy ont réagi au cours de la polymérisation et qu'on observe des ponts amines et des fonctions alcools dans le liant qui
10 enrobe les fibres.

En outre le produit est blanc, si aucun colorant n'a été ajouté.

De manière avantageuse, le produit d'isolation thermique et/ou phonique selon l'invention comprend en outre un voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, dont le grammage est par exemple compris entre 10 et 300 g/m², disposé sur au moins une
15 des surfaces extérieures dudit produit isolant. De manière préférée, ledit voile comprend au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'un liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au
20 plus 300.

En outre l'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, notamment de fibres de verre susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend les étapes
25 suivantes :

- a) préparation d'un encollage constitué substantiellement d'eau, d'une résine ou d'un mélange de résines constitué(e) substantiellement d'au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300,
30 dispersable dans l'eau, d'au moins un durcisseur aminé et d'additifs (en part calculées pour 100 parts de résine sèche) notamment entre 0,1 et 2 % de silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale,

- b) fibrage, notamment par centrifugation interne (axe vertical du centrifugeur, notamment pour les fibres de verre) ou externe (axe horizontal du centrifugeur, notamment pour les fibres de roche), d'une composition de matière minérale fondue et pulvérisation de l'encollage préparé à l'étape a) sur les fibres,
- 5 c) polymérisation de l'encollage dans une étuve, notamment autour de 250°C pour former un matelas fibreux compressible.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy du type éther glycidyle dispersable dans l'eau et un durcisseur aminé dont le point éclair est supérieur à 150°C.

- 10 Avantageusement dans le procédé selon l'invention, au moins une résine époxy précitée est un éther glycidyle d'indice de polymérisation n inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,2.

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy de type novolac dispersable dans l'eau.

- 15 Il va sans dire qu'un mélange des résines précitées est compris dans l'invention.

De manière préférée la masse molaire équivalente NH d'au moins un durcisseur est inférieure à 100g.

Suivant un mode de réalisation préféré, au moins un durcisseur est à base de dicyane diamide (DCN).

- 20 L'invention concerne également l'application du procédé ci dessus à l'obtention de produits isolants dont la masse volumique est comprise entre 4 et 200 kg/m³.

- L'invention concerne également l'utilisation du produit décrit ci dessus et/ou fabriqué avec le procédé ci dessus pour isoler des parois d'objets susceptibles d'être portées à des températures de plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même
- 25 jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, comme notamment des parois de four, de tuyaux, d'éléments coupe-feu, de matériel de transport, de matériel destiné à des applications dans le nucléaire.

- D'autres caractéristiques de l'invention sont exposées en détail ci-après, en référence aux tests comparatifs effectués avec les encollages A, B, C, D, E, répondant aux
- 30 formulations suivantes (de manière usuelle on formule sur 100 parts la résine et le catalyseur ou durcisseur, et on indique les additifs en parts supplémentaires).

Exemples comparatifs A, B, C :

Encollage A : . résine phénolique

80 parts

	. Urée	20	parts
	. Amino silane	0.5	part
	. Huile minérale	9	parts
	. Sulfate d'ammonium	3	parts
5	. Ammoniaque (solution à 20%)	6	parts

La résine phénolique utilisée pour l'encollage A est du type de celles décrites dans la demande de brevet EP 0 148 050 et correspond à celle utilisée pour la fabrication de produits isolation standards.

	Encollage B :	. résine phénolique	100	parts
10		. Urée	0	parts
		. Amino silane	0.5	part
		. Huile minérale	9	parts
		. Sulfate d'ammonium	3	parts
		. Ammoniaque (solution à 20%)	6	parts

15 Cet encollage est du type de ceux décrits dans EP 1 022 263 (exemple numéro 1)

	Encollage C :	. liant minéral à base de phosphate d'aluminium	100	parts
		. Amino silane	0.5	part
		. Huile	9	parts

Exemples selon l'invention D, E :

20	Encollage D :	. résine epoxy : epirez 3510w60 de Résolution,	88	parts
		. Durcisseur DCN (dicyandiamide)	12	parts
		. Accélérateur 2,4,6,-tris (diméthylaminométhyl)phenol	1	part
		. Amino silane	0.5	part
		. Huile	9	parts
25	Encollage E :	. résine epoxy : epirez 3510w60 de Résolution,	80	parts
		. Durcisseur : TEPA	20	parts
		. Amino silane	0.5	part
		. Huile	9	parts

30 Des produits isolants ont été fabriqués dans des conditions de fibrages identiques, avec la pulvérisation des encollages ci-dessus, de manière à ce que les produits comprennent 4,5% de liant en masse.

Ces produits ont fait l'objet de mesure d'émission de gaz.

Le protocole de mesure est le suivant : ces compositions d'encollage ont été pulvérisées sur des fibres de laine minérale, la quantité pulvérisée étant la même pour tous les échantillons. Un prélèvement de 1 gramme de chaque échantillon (après polymérisation du liant) a été chauffé durant une heure dans un four tubulaire à 350°C avec un débit d'air de 2 l/min. On mesure la quantité d'isocyanate de méthyle (MIC) et d'ICA véhiculées par l'air en sortie du four conformément à la norme OSHA n°54 (piégeage du MIC sur un piège solide imprégné d'un réactif captant le MIC et l'ICA puis dans une barboteur de garde contenant le même réactif, et enfin dosage par HPLC à détection à fluorescence UV du MIC et de l'ICA). On mesure les émissions de formaldéhyde par la quantité de formaldéhyde qui se dégage d'un produit fini chauffé à 350°C dans un four tubulaire : 10 g d'échantillon sont placés dans le four tubulaire à 350°C et un courant gazeux d'air reconstitué traverse l'échantillon pendant 1 heure ; le formol dégagé est piégé dans 2 barboteurs en série remplis de 50 ml d'eau qualité HPLC ; on mesure le formol dans chaque barboteur par la méthode de Lange et on exprime le résultat en formaldéhyde (mg) par kg de produit. Les résultats des essais sont portés dans le tableau 1.

Encollage	Formaldéhyde mg /kg de produit	MIC (methy isocyanate mg/kg de produit	ICA (isocyanic acid) mg/kg de produit
A	60	90	140
B	110	18	20
C	8	2	2
D	8	1,5	10
E	11	2	8

Tableau 1

Il apparaît clairement que les résultats obtenus avec les produits selon l'invention sont remarquables et se distinguent très nettement de l'art antérieur connu avec des liants organiques.

En effet les produits obtenus avec l'encollage D ou E émettent moins de 20 mg/kg de formaldéhyde, moins de 10 mg/kg de MIC et moins de 20 mg/kg d'ICA, alors qu'aucune solution connue à base de phénoplaste ne permet de réduire à moins de 50 mg/kg les émissions de formaldéhyde, et à moins de 10 mg/kg de MIC.

On obtient avec la solution de l'invention des résultats tous à fait équivalents à ceux obtenus avec des liants minéraux (exemple C) en ce qui concerne les émissions gazeuses.

Comme mentionné plus haut l'inconvénient des liants minéraux porte sur les propriétés mécaniques des produits obtenus avec de tels liants, qui sont très inférieures à celles obtenues avec des liants organiques et qui également se dégradent lors de vieillissement humide.

Pour illustrer ce point des essais comparatifs sont reportés dans le tableau 2 où figurent pour différentes masses volumique de produit (autour de 10 kg/m³ et 35 kg/m³) les résistances traction mesurées après fabrication (RT fab) et les résistances traction mesurées après un test de vieillissement accéléré, qui consiste à faire vieillir le produit 15 minutes dans un autoclave où la température est de 107°C sous 100 % d'humidité relative (RT15' autoclave).

Les résistances tractions (RT, en anglais parting strength), sont mesurées conformément à la norme ASTM C686-71T sur des échantillons annulaires découpés par estampage dans un produit prélevé après étape de polymérisation.

Un échantillon annulaire est disposé entre deux mandrins cylindriques d'une machine d'essais. Après déplacement à vitesse constante d'un des mandrins on mesure la force de rupture de l'anneau F (en gramme-force). On définit la résistance traction RT par le ratio F/M où M est la masse de l'échantillon (en grammes).

L' échantillon annulaire utilisé est un tore qui mesure 122 mm de longueur, 46 mm de largeur, dont le rayon de courbure de la découpe du bord extérieur est de 38 mm, et celui du bord interne de 12,5 mm.

Encollage	Densité kg/m ³	RT fab	RT 15' autoclave
A	11	230	114
A	35	350	175
C	32	160	40
D	12	220	80
D	35	370	140

Tableau 2

Les résultats d'essais mécaniques prouvent que l'on obtient avec les produits selon l'invention (exemple D) des résultats sensiblement équivalents (proches, et même parfois meilleurs) qu'avec les résines phénophates (exemple A) après fabrication et qui demeurent très satisfaisants après un test de vieillissement accéléré.

- 5 Ces résultats montrent que les propriétés mécaniques des produits selon l'invention sont très supérieures à celles de produits fabriqués avec un liant minéral (exemple C) après fabrication (facteur 2 dans les résultats) et après test de vieillissement accéléré (facteurs 3 à 4 dans les résultats).

REVENDICATIONS

1. Produit d'isolation thermique et/ou phonique à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche *caractérisé en ce qu'il* comprend au moins 1%, voire
5 au moins 2% et même plus de 4% en poids d'une résine organique polymérisée et *qu'il* libère moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 15 mg/kg de formaldéhyde et moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 10 mg/kg de méthylisocyanate (MIC) lorsqu'il est porté à 350°C pendant au moins 15 minutes.
- 10 2. Produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, par exemple selon la revendication précédente *caractérisé en ce qu'il* comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou les mélange de résines est
15 constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.
- 20 3. Produit d'isolation thermique et/ou phonique selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comprend en outre un voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, dont le grammage est par exemple compris entre 10 et 300g/m², disposé sur au moins une des surfaces extérieures dudit produit isolant, *et en ce que* ledit voile comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est
25 constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.
- 30 4. Encollage pour la fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, et comprenant également un durcisseur aminé non volatil et des additifs notamment entre 0,1 et 2 % de

silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale (en part calculées pour 100 parts de résine sèche)

5 5. Procédé de fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend les étapes suivantes :

10 a) préparation d'un encollage constitué substantiellement d'eau, d'une résine ou d'un mélange de résines constitué(e) substantiellement d'au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, d'au moins un durcisseur aminé et d'additifs (en part calculées pour 100 parts de résine sèche) notamment entre 0,1 et 2 % de silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale,

15 b) fibrage, notamment par centrifugation interne ou externe, d'une composition de matière minérale fondue et pulvérisation de l'encollage préparé à l'étape a) sur les fibres,

c) polymérisation de l'encollage dans une étuve, notamment autour de 250°C, pour former un matelas fibreux compressible.

20 6. Procédé selon la revendication 5, *caractérisé en ce que* la résine de l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy du type éther glycidyle dispersable dans de l'eau, et un durcisseur aminé dont le point éclair est supérieur à 150°C.

7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, *caractérisé en ce que* au moins une résine époxy est un éther glycidyle d'indice de polymérisation n inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,2.

25 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, *caractérisé en ce que* au moins une résine de l'encollage de l'étape a) est à base d'une résine époxy du type novolac dispersable dans de l'eau

9. Procédé selon l'une des revendication 5 à 8 *caractérisé en ce* le taux NH d'au moins un durcisseur aminé est compris entre 20 et 300.

30 10. Procédé selon la revendication 9 *caractérisé en ce que* au moins un durcisseur aminé est choisi parmi les composants ou les mélanges de composants suivants : amine aliphatiques, amines cycloaliphatiques, amines aromatiques, imidazoles, hydrazides polyfonctionnelles, dicyane diamide (DCN).

11. Application du procédé selon l'une des revendications 5 à 10 à l'obtention de produits isolants dont la masse volumique est comprise entre 4 et 200 kg/m³.
12. Utilisation du produit selon l'une des revendications 1 à 4 et/ou fabriqué avec le procédé selon l'une des revendication 5 à 10 pour isoler des parois portées à des
5 températures de plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, notamment des parois de four, de tuyaux, d'éléments coupe-feu, de matériel de transport, de matériel destiné à des applications dans le nucléaire.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007395 A3

(51) Classification Internationale des brevets⁷ :
C04B 30/02, 26/14,
C03C 25/34, C08L 63/02, C08G 59/50

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002139

(22) Date de dépôt international : 9 juillet 2003 (09.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/08873 12 juillet 2002 (12.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ESPIARD,
Philippe [FR/FR]; 2, rue des Primevères, F-60270 Gou-
vieux (FR). MAHIEUXE, Bruno [FR/FR]; 16, rue des
Templiers, F-60290 Neuilly sous Clermont (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: INSULATION PRODUCT, SUCH AS A THERMAL INSULATION PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD
THEREOF

(54) Titre : PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention relates to a thermal and/or sound insulation product which is made from mineral fibres and which is intended for use at temperatures above 150 °C, particularly between 200 and 500 °C, and up to 700 °C and higher in the case of rock fibres. The inventive product contains at least 1 wt.-%, at least 2 wt.-% or even more than 4 wt.-% of a binder which is obtained from sizing, the resin or resin mixture of which essentially comprises at least one epoxy-type resin with an EEW of between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700 or at least 170 and/or at most 300.

(57) Abrégé : L'invention concerne un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales pour utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

WO 2004/007395 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B30/02 C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 May 1990 (1990-05-23) cited in the application the whole document ---	1-12
X	NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 February 1982 (1982-02-01) example 4 claims ---	1,2,12
X	DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 July 1994 (1994-07-28) claims 1,3,6 --- -/--	1,2,12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2004

Date of mailing of the international search report

22/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02139

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 February 1977 (1977-02-03) abstract</p> <p>---</p>	1,2,12
X	<p>EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 April 1993 (1993-04-28) claims 1,5</p> <p>---</p>	1,2
X	<p>EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 January 1995 (1995-01-11) claim 1</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 July 1985 (1985-07-10) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02139

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0369848	A	23-05-1990	FR 2638448 A1 AT 84289 T AU 626594 B2 AU 4382689 A BR 8905484 A CA 2001599 A1 DE 68904294 D1 DE 68904294 T2 DK 529689 A EP 0369848 A1 ES 2037984 T3 FI 95155 B JP 2167844 A JP 2925597 B2 KR 139636 B1 NO 894221 A NZ 231159 A PT 92104 A , B TR 25257 A US 5047452 A US 5178657 A ZA 8907960 A	04-05-1990 15-01-1993 06-08-1992 03-05-1990 29-05-1990 27-04-1990 18-02-1993 09-06-1993 28-04-1990 23-05-1990 01-07-1993 15-09-1995 28-06-1990 28-07-1999 01-06-1998 30-04-1990 26-04-1991 30-04-1990 02-12-1992 10-09-1991 12-01-1993 25-07-1990
NL 8003965	A	01-02-1982	NONE	
DE 4325267	A	28-07-1994	DE 4222444 A1 DE 4325267 A1 AU 686128 B2 AU 5831194 A BR 9406219 A CA 2154562 A1 WO 9417004 A1 EP 0680459 A1 JP 8505664 T KR 218544 B1 NO 952751 A PL 309942 A1 US 5690715 A	13-01-1994 28-07-1994 05-02-1998 15-08-1994 09-01-1996 04-08-1994 04-08-1994 08-11-1995 18-06-1996 01-09-1999 11-07-1995 13-11-1995 25-11-1997
SU 541826	A	05-01-1977	SU 541826 A1	05-01-1977
EP 0539290	A	28-04-1993	FR 2682973 A1 EP 0539290 A1	30-04-1993 28-04-1993
EP 0633295	A	11-01-1995	JP 6220249 A DE 69429557 D1 DE 69429557 T2 EP 0633295 A1 WO 9417140 A1 JP 7082415 A	09-08-1994 07-02-2002 19-09-2002 11-01-1995 04-08-1994 28-03-1995
EP 0148050	A	10-07-1985	FR 2555591 A1 AT 66944 T AU 573643 B2 AU 3539984 A BR 8406025 A CA 1239726 A1 DE 3485020 D1	31-05-1985 15-09-1991 16-06-1988 06-06-1985 27-08-1985 26-07-1988 10-10-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0148050	A	DK 548684 A	30-05-1985
		EG 16693 A	30-12-1991
		EP 0148050 A2	10-07-1985
		ES 8606889 A1	16-10-1986
		FI 844649 A ,B,	30-05-1985
		GR 81065 A1	26-03-1985
		IN 164738 A1	20-05-1989
		JP 60139715 A	24-07-1985
		MX 169514 B	08-07-1993
		NO 844742 A ,B,	30-05-1985
		NZ 210221 A	30-03-1988
		PT 79558 A ,B	01-12-1984
		TR 22662 A	10-02-1988
		US 4710406 A	01-12-1987
		US 4663419 A	05-05-1987
		ZA 8408951 A	31-07-1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C04B30/02 C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 mai 1990 (1990-05-23) cité dans la demande le document en entier ----	1-12
X	NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 février 1982 (1982-02-01) exemple 4 revendications ----	1,2,12
X	DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 juillet 1994 (1994-07-28) revendications 1,3,6 ----- -/--	1,2,12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 janvier 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/01/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Pollino, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 février 1977 (1977-02-03) abrégé</p>	1,2,12
X	<p>EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 avril 1993 (1993-04-28) revendications 1,5</p>	1,2
X	<p>EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 janvier 1995 (1995-01-11) revendication 1</p>	1,2
A	<p>EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 juillet 1985 (1985-07-10) cité dans la demande le document en entier</p>	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0369848	A	23-05-1990	FR 2638448 A1	04-05-1990
			AT 84289 T	15-01-1993
			AU 626594 B2	06-08-1992
			AU 4382689 A	03-05-1990
			BR 8905484 A	29-05-1990
			CA 2001599 A1	27-04-1990
			DE 68904294 D1	18-02-1993
			DE 68904294 T2	09-06-1993
			DK 529689 A	28-04-1990
			EP 0369848 A1	23-05-1990
			ES 2037984 T3	01-07-1993
			FI 95155 B	15-09-1995
			JP 2167844 A	28-06-1990
			JP 2925597 B2	28-07-1999
			KR 139636 B1	01-06-1998
			NO 894221 A	30-04-1990
			NZ 231159 A	26-04-1991
			PT 92104 A ,B	30-04-1990
			TR 25257 A	02-12-1992
			US 5047452 A	10-09-1991
			US 5178657 A	12-01-1993
			ZA 8907960 A	25-07-1990
NL 8003965	A	01-02-1982	AUCUN	
DE 4325267	A	28-07-1994	DE 4222444 A1	13-01-1994
			DE 4325267 A1	28-07-1994
			AU 686128 B2	05-02-1998
			AU 5831194 A	15-08-1994
			BR 9406219 A	09-01-1996
			CA 2154562 A1	04-08-1994
			WO 9417004 A1	04-08-1994
			EP 0680459 A1	08-11-1995
			JP 8505664 T	18-06-1996
			KR 218544 B1	01-09-1999
			NO 952751 A	11-07-1995
			PL 309942 A1	13-11-1995
			US 5690715 A	25-11-1997
SU 541826	A	05-01-1977	SU 541826 A1	05-01-1977
EP 0539290	A	28-04-1993	FR 2682973 A1	30-04-1993
			EP 0539290 A1	28-04-1993
EP 0633295	A	11-01-1995	JP 6220249 A	09-08-1994
			DE 69429557 D1	07-02-2002
			DE 69429557 T2	19-09-2002
			EP 0633295 A1	11-01-1995
			WO 9417140 A1	04-08-1994
			JP 7082415 A	28-03-1995
EP 0148050	A	10-07-1985	FR 2555591 A1	31-05-1985
			AT 66944 T	15-09-1991
			AU 573643 B2	16-06-1988
			AU 3539984 A	06-06-1985
			BR 8406025 A	27-08-1985
			CA 1239726 A1	26-07-1988
			DE 3485020 D1	10-10-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/02139

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0148050 A		DK 548684 A	30-05-1985
		EG 16693 A	30-12-1991
		EP 0148050 A2	10-07-1985
		ES 8606889 A1	16-10-1986
		FI 844649 A ,B,	30-05-1985
		GR 81065 A1	26-03-1985
		IN 164738 A1	20-05-1989
		JP 60139715 A	24-07-1985
		MX 169514 B	08-07-1993
		NO 844742 A ,B,	30-05-1985
		NZ 210221 A	30-03-1988
		PT 79558 A ,B	01-12-1984
		TR 22662 A	10-02-1988
		US 4710406 A	01-12-1987
		US 4663419 A	05-05-1987
		ZA 8408951 A	31-07-1985

18 MAR 2004

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

RECEIVED

18 MAR 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 W1115-00	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/08793	国際出願日 (日.月.年) 10.07.2003	優先日 (日.月.年) 12.07.2002
国際特許分類(IPC) Int Cl ⁷ C08B3/00, C08L1/00, A23L2/62, 1/0534		
出願人(氏名又は名称) 旭化成株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

EPO-EG 1

03.03.2004

(37)

国際予備審査の請求書を受理した日 11.08.2003	国際予備審査報告を作成した日 02.03.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 田名部 拓也 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4P 9738

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | | |
|-------------------------------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 | _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 | _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-17	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-17	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-17	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-17に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1-5に対して新規性及び進歩性を有する。文献には0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満であるセルロースが記載されておらず、しかもその点は、当業者といえども容易に想到し得ないものである。

なお、セルロースの性質又は特性を、セルロース分散液の損失正接の値で特定することは、国際調査報告で引用されなかった文献6-8に記載されている。

文献1: JP 11-302448 A (旭化成工業株式会社) 1999. 11. 02

文献2: JP 11-209401 A (株式会社バイオポリマー・リサーチ) 1999. 08. 03

文献3: EP 1036799 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2000. 09. 20

文献4: JP 9-124702 A (日清紡績株式会社) 1997. 05. 13

文献5: WO 97/12917 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 1997. 04. 10

文献6: WO 96/24720 A1 (GENERALE SUCRIERE) 1996. 08. 15

文献7: D. TATSUMI et al., Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions, Journal of Society of Rheology, Japan, 2002, Vol. 30, No. 1, pages 27-32

文献8: 西成ら, 食品ゲル化剤の新しい研究・利用動向, 月刊フードケミカル, 1998-4, 75-82頁

10 JAN 2005

PCT/IP2003/008793

PATENT COOPERATION TREATY



Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference W1115-00	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/IP2003/008793	International filing date (day/month/year) 10 July 2003 (10.07.2003)	Priority date (day/month/year) 12 July 2002 (12.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08B 3/00, C08L 1/00, A23L 2/62, 1/0534		
Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	<p>TEAM 14</p> <p>11 Jan 2005</p>

Date of submission of the demand 11 August 2003 (11.08.2003)	Date of completion of this report 02 March 2004 (02.03.2004)
Name and mailing address of the IPEA/IP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/008793

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig. _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/08793

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The inventions that are set forth in claims 1-17 are novel and involve an inventive step in relation to documents 1-5 cited in the international search report. The documents do not disclose a cellulose that exhibits a loss factor of less than 1 when in an aqueous dispersion that comprises 0.5% by weight of the cellulose, and even a person skilled in the art could not easily have conceived of this feature.

In addition, the feature of specifying the properties or characteristics of a cellulose in terms of the loss factor value of the cellulose in a dispersion that comprises the cellulose is disclosed in documents 6-8, which are not cited in the international search report.

Document 1: JP 11-302448 A (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 November 1999

Document 2: JP 11-209401 A (Bio-polymer Research Co., Ltd.), 03 August 1999

Document 3: EP 1036799 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 September 2000

Document 4: JP 9-124702 A (Nisshinbo Ind., Inc.), 13 May 1997

Document 5: WO 97/12917 A1 (Rhone Poulenc Chimie), 10 April 1997

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 03/08793

Document 6: WO 96/24720 A1 (General Sucriere) 15 August 1996

Document 7: D. TATSUMI et al., "Effect of Fiber Concentration and Axial Rotation on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions," Journal of the Society of Rheology, Japan, 2002, Vol. 30, No. 1, pages 27-32

Document 8: NISHINARI et al., "Shokuhin Gel-ka Zai no Atarashii Kenkyuu/Riyou Doukou," Gekkan Food Chemical, 1998-4, pages 75-82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 3/02139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B30/02 C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 May 1990 (1990-05-23) cited in the application the whole document ---	1-12
X	NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 February 1982 (1982-02-01) example 4 claims ---	1,2,12
X	DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 July 1994 (1994-07-28) claims 1,3,6 --- -/--	1,2,12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2004

Date of mailing of the international search report

22/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP93/02139

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 February 1977 (1977-02-03) abstract ---	1,2,12
X	EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 April 1993 (1993-04-28) claims 1,5 ---	1,2
X	EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 January 1995 (1995-01-11) claim 1 ---	1,2
A	EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 July 1985 (1985-07-10) cited in the application the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02139

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0369848	A	23-05-1990	FR 2638448 A1 AT 84289 T AU 626594 B2 AU 4382689 A BR 8905484 A CA 2001599 A1 DE 68904294 D1 DE 68904294 T2 DK 529689 A EP 0369848 A1 ES 2037984 T3 FI 95155 B JP 2167844 A JP 2925597 B2 KR 139636 B1 NO 894221 A NZ 231159 A PT 92104 A ,B TR 25257 A US 5047452 A US 5178657 A ZA 8907960 A	04-05-1990 15-01-1993 06-08-1992 03-05-1990 29-05-1990 27-04-1990 18-02-1993 09-06-1993 28-04-1990 23-05-1990 01-07-1993 15-09-1995 28-06-1990 28-07-1999 01-06-1998 30-04-1990 26-04-1991 30-04-1990 02-12-1992 10-09-1991 12-01-1993 25-07-1990
NL 8003965	A	01-02-1982	NONE	
DE 4325267	A	28-07-1994	DE 4222444 A1 DE 4325267 A1 AU 686128 B2 AU 5831194 A BR 9406219 A CA 2154562 A1 WO 9417004 A1 EP 0680459 A1 JP 8505664 T KR 218544 B1 NO 952751 A PL 309942 A1 US 5690715 A	13-01-1994 28-07-1994 05-02-1998 15-08-1994 09-01-1996 04-08-1994 04-08-1994 08-11-1995 18-06-1996 01-09-1999 11-07-1995 13-11-1995 25-11-1997
SU 541826	A	05-01-1977	SU 541826 A1	05-01-1977
EP 0539290	A	28-04-1993	FR 2682973 A1 EP 0539290 A1	30-04-1993 28-04-1993
EP 0633295	A	11-01-1995	JP 6220249 A DE 69429557 D1 DE 69429557 T2 EP 0633295 A1 WO 9417140 A1 JP 7082415 A	09-08-1994 07-02-2002 19-09-2002 11-01-1995 04-08-1994 28-03-1995
EP 0148050	A	10-07-1985	FR 2555591 A1 AT 66944 T AU 573643 B2 AU 3539984 A BR 8406025 A CA 1239726 A1 DE 3485020 D1	31-05-1985 15-09-1991 16-06-1988 06-06-1985 27-08-1985 26-07-1988 10-10-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0148050	A	DK 548684 A	30-05-1985
		EG 16693 A	30-12-1991
		EP 0148050 A2	10-07-1985
		ES 8606889 A1	16-10-1986
		FI 844649 A ,B,	30-05-1985
		GR 81065 A1	26-03-1985
		IN 164738 A1	20-05-1989
		JP 60139715 A	24-07-1985
		MX 169514 B	08-07-1993
		NO 844742 A ,B,	30-05-1985
		NZ 210221 A	30-03-1988
		PT 79558 A ,B	01-12-1984
		TR 22662 A	10-02-1988
		US 4710406 A	01-12-1987
		US 4663419 A	05-05-1987
		ZA 8408951 A	31-07-1985

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCTAVIS INFORMANT LE DÉPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DÉSIGNÉS

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire :

SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

16 JAN 2005

Date d'expédition (jour/mois/année) 22 janvier 2004 (22.01.2004)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire VS3002043PCT			
Demande internationale n° PCT/FR2003/002139	Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 juillet 2003 (09.07.2003)	Date de priorité (jour/mois/année) 12 juillet 2002 (12.07.2002)	
Déposant SAINT-GOBAIN ISOVER etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants :

AU, AZ, BY, CH, CN, CO, DE, DZ, EP, HU, JP, KG, KP, KR, MD, MK, MZ, RU, TM, US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CR, CU, CZ, DK, DM, EA, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, KE, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PG, PH, PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1.a-bis).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 22 janvier 2004 (22.01.2004) sous le numéro WO 2004/007395

4. **DELAIS** pour la présentation d'une demande d'examen préliminaire international et pour l'ouverture de la phase nationale

Le délai applicable pour l'ouverture de la phase nationale sera, sous réserve de ce qui est dit au paragraphe suivant, de 30 MOIS à compter de la date de priorité, non seulement en ce qui concerne tout office élu lorsqu'une demande d'examen préliminaire international aura été présentée avant l'expiration du délai de 19 mois à compter de la date de priorité (voir l'article 39.1)), mais également en ce qui concerne tout office désigné, en l'absence de présentation d'une telle demande d'examen, lorsque l'article 22.1) tel que modifié avec effet au 1^{er} avril 2002 sera applicable audit office désigné. Pour plus de renseignements, voir la *Gazette du PCT* no 44/2001 du 1^{er} novembre 2001, pages 19927, 19933 et 19935, ainsi que le bulletin *PCT Newsletter*, numéros d'octobre et de novembre 2001 et de février 2002.

En pratique, des délais autres que celui de 30 mois vont continuer de s'appliquer, pour des durées variables, en ce qui concerne certains offices désignés et élus. Pour des mises à jour régulières quant aux délais applicables (20, 21, 30 ou 31 mois ou autre délai), office par office, on se reportera à la *Gazette du PCT*, au bulletin *PCT Newsletter* ainsi qu'aux chapitres nationaux pertinents dans le volume II du *Guide du déposant du PCT*, accessibles sur le site Internet de l'OMPI, par l'intermédiaire de liens à partir de diverses pages du site, y compris celles de la *Gazette*, de la *Newsletter* et du *Guide*, à l'adresse suivante : <http://www.wipo.int/pct/fr/index.html>.

Quant à la présentation d'une demande d'examen préliminaire international, voir le *Guide du déposant du PCT*, volume I/A, chapitre IX. Seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international (actuellement, tous les États contractants du PCT sont liés par le chapitre II).

Le déposant est seul responsable du respect de tous les délais visés ci-dessus.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Gijsbertus Beijer - Carlos Roy

n° de télécopieur(41-22) 740.14.35

n° de téléphone(41-22) 338.91.11

TRANSMISSION DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS



NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

10 JAN 2005

Date d'expédition (jour/mois/année) 20 novembre 2003 (20.11.03)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire VS3002043PCT	
Demande internationale no PCT/FR03/02139	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 juillet 2003 (09.07.03)	Date de priorité (jour/mois/année) 12 juillet 2002 (12.07.02)
Déposant SAINT-GOBAIN ISOVER etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
12 juil 2002 (12.07.02)	02/08873	FR	06 octo 2003 (06.10.03)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 338.71.40	Fonctionnaire autorisé: Aïcha NIBUT no de téléphone: (41-22) 338 8026
--	---

10/519683
DTTZ Rec'd PCT/PTO 10 JAN 2005

**THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ARTICLE 34 AMENDED SHEETS (Pages 18-21)**

CLAIMS

1. A thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, for use above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, **characterized in that** it comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of a cured organic resin **and in that** it releases less than 50 mg/kg (of product), especially less than 20 mg/kg and even less than 15 mg/kg of formaldehyde and less than 50 mg/kg (of product), especially less than 20 mg/kg and even less than 10 mg/kg of methyl isocyanate (MIC) when it is heated to 350°C for at least 15 minutes.

2. A thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, that can be used above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, for example as claimed in the preceding claim, **characterized in that** it comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of binder obtained from a sizing composition, the resin or resin mixture of which consists substantially of at least one epoxy-type resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300.

3. The thermal and/or acoustic insulation product as claimed in either of the preceding claims, **characterized in that** it furthermore comprises a web of mineral fibers, especially glass fibers, the grammage of which is, for example, between 10 and 300 g/m², placed on at least one of the outer surfaces of said insulating product, **and in that** said web comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of binder obtained from a sizing composition, the resin or resin mixture of which consists

substantially of at least one epoxy-type resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300.

5

4. A sizing composition for the manufacture of a thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, for use above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, the resin or resin mixture of which consists substantially of at least one water-dispersible epoxy resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300 and also comprising a nonvolatile amine hardener and additives, especially between 0.1 and 2% of silane and especially between 0 and 15% of a mineral oil (in parts calculated per 100 parts of dry resin).

20 5. A process for manufacturing a thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers, that can be used above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, which comprises the following steps:

25 a) preparation of a sizing composition consisting substantially of water, a resin or resin mixture consisting substantially of at least one water-dispersible epoxy resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300, at least one amine hardener and additives (in parts calculated per 100 parts of dry resin), especially between 0.1 and 2% of silane and especially between 0 and 15% of a mineral oil;

35 b) fiberizing, especially by the internal centrifugal process or external centrifugal process, of a molten mineral composition and spraying of the sizing composition compared in step a) onto the fibers; and

c) curing of the sizing composition in an oven, especially at around 250°C, in order to form a compressible fiber blanket.

- 5 6. The process as claimed in claim 5, **characterized in that** the resin of the sizing composition of step a) comprises a water-dispersible epoxy resin of the glycidyl ether type and an amine hardener whose flashpoint is above 150°C.
- 10 7. The process as claimed in claim 5 or claim 6, **characterized in that** at least one epoxy resin is a glycidyl ether having a curing index n of less than 1 and preferably less than 0.2.
- 15 8. The process as claimed in one of claims 5 to 7, **characterized in that** at least one resin of the sizing composition of step a) is based on a water-dispersible epoxy resin of the novolac type.
- 20 9. The process as claimed in one of claims 5 to 8, **characterized in that** the NH number of at least one amine hardener is between 20 and 300.
- 25 10. The process as claimed in claim 9, **characterized in that** at least one amine hardener is chosen from the following components or mixtures of components: aliphatic amines, cycloaliphatic amines, aromatic amines, imidazoles, polyfunctional hydrazides and
- 30 dicyandiamide (DCN).
11. The application of the process as claimed in one of claims 5 to 10 to the formation of insulating products whose density is between 4 and 200 kg/m³.
- 35 12. The use of the product as claimed in one of claims 1 to 4 and/or manufactured by the process as claimed in one of claims 5 to 10 for insulating walls heated to

temperatures of above 150°C, especially between 200 and 500°C, or even up to 700°C and higher in the case of rock fibers, especially walls of ovens, pipes, fire-resistant components, transportation equipment and
5 equipment intended for applications in the nuclear industry.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.